

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 February 2001 (12.02.01)	Applicant's or agent's file reference 1/00/109 PCT
International application No. PCT/EP00/04589	Priority date (day/month/year) 28 May 1999 (28.05.99)
International filing date (day/month/year) 20 May 2000 (20.05.00)	
Applicant PIESCHEL, Friedemann et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 14 December 2000 (14.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Olivia TEFY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

Translation
09/1980 SS

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

1723
RECEIVED
MAR 04 2002
TC 1700

Applicant's or agent's file reference 1/00/109 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/04589	International filing date (day/month/year) 20 May 2000 (20.05.00)	Priority date (day/month/year) 28 May 1999 (28.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 39/04, D21H 27/08, B01J 41/16		
Applicant EISU INNOVATIVE GESELLSCHAFT FÜR TECHNIK UND UMWELTSCHUTZ MBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 9 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 14 December 2000 (14.12.00)	Date of completion of this report 30 October 2001 (30.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/04589

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1,4, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages 2,3,5-8, filed with the letter of 14 June 2001 (14.06.2001),
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-13, filed with the letter of 14 June 2001 (14.06.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/04589

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

a) This report makes reference to the following documents:

D1: GB-A-838 973

D2: US-A-3 658 790.

b) Provided the formal objections raised in Box VIII are addressed in a suitable manner, novelty and inventive step can be acknowledged.

c) None of the search report citations mentions filters made of filter paper or paper-like nonwoven material. For this reason already, the subject matter of the application is therefore novel.

d) D1 and D2 are considered relevant prior art and both relate to the modification of cellulose-containing material with an aqueous solution of urea and phosphoric acid. However, none of the documents describes the method steps of the "activation" of cellulose-containing material by a specific amount of moisture and the evaporation of this moisture in the vacuum. Furthermore, nothing is said as to the presence of larger amounts of carbamide groups.

Page 2, lines 115 - 122 of D1 draws attention specifically to the fact that only "traces" of the nitrogen are bonded covalently to the cellulose.

Although it is unclear what problem is intended to be solved by the presence of carbamide groups in the cellulose, since the available prior art does not contain any prompting as to incorporating large amounts of such groups (for whatever purpose) in cellulose, the subject matter of the application is considered non-obvious.

- e) There are no doubts as to the industrial applicability of the filter paper as per the application.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. During proceedings in the regional/national phase, an explanation should be given as to why a large proportion of the nitrogen in the embodiments in the application is bonded covalently in the form of carbamide groups, whilst in the apparently very similar method in D1 such groups are only formed in traces as a "subsidiary reaction".
2. Claim 2 (in particular steps a) and f)) and Claims 4-6, 9 and 12 do not appear to be fully supported by the description. The wording of these claims should therefore be included at a suitable point in the description.
3. In Claim 13, the back reference to Claim 1 is clearly incorrect.
4. On page 3, line 29, the words "in particular" should be deleted so as to avoid a contradiction with Claim 2.
5. On page 5, line 18, before the words "in water", the words "and urea" are missing.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1/00/109 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 04589	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/05/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/05/1999
Anmelder EISU INNOVATIVE GESELLSCHAFT ...		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐

Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐

Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



keine der Abb.



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

IPK 7 B01D39/04 D21H27/08 B01J41/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D D21H B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 838 973 A (W. & R. BALSTON LTD.) 22. Juni 1960 (1960-06-22) Seite 1, Zeile 8 - Zeile 63; Ansprüche 1-15 ---	1-3, 6-11,13
A,P	WO 99 28372 A (EISU) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-16 ---	1-3
A	US 3 658 790 A (L.J.BERNARDIN) 25. April 1972 (1972-04-25) Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1,2
A	GB 899 284 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 20. Juni 1962 (1962-06-20) das ganze Dokument ---	2
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertram, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 914 421 A (SPONCEL LTD) 2. Januar 1963 (1963-01-02) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04589

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 838973	A	NONE	
WO 9928372	A	10-06-1999	
		DE 19753196 A	08-07-1999
		DE 19850286 A	04-05-2000
		AU 1869099 A	16-06-1999
		EP 1036109 A	20-09-2000
		NO 20002770 A	28-07-2000
US 3658790	A	25-04-1972	
GB 899284	A	NONE	
GB 914421	A	NONE	

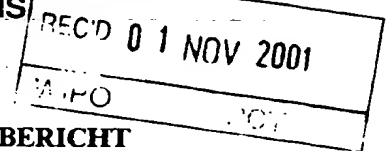
T
16

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1/00/109 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 04589	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <p style="text-align: center;">B01D39/04</p>		
Anmelder EISU INNOVATIVE GESELLSCHAFT ...		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt 9 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 14/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 30.10.01
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465 </div> </div>	Bevollmächtigter Repräsentant <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> K. Stürzenberger </div> </div> <div style="text-align: right;"> </div>

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.)

☐ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung

☒ der Beschreibung, Seite 1, 4 in der ursprünglich eingereichten Fassung
Seite , eingereicht mit dem Antrag
Seite 2, 3, 5 - 8 , eingereicht mit Schreiben vom 14.6.2001

☒ der Ansprüche, Nr. in der ursprünglich eingereichten Fassung
Nr. in der nach Artikel 19 geänderten Fassung
Nr. , eingereicht mit dem Antrag
Nr. 1 - 13 , eingereicht mit Schreiben vom 14.6.2001

☐ der Zeichnungen, Blatt / Abb. in der ursprünglich eingereichten Fassung
Blatt / Abb. , eingereicht mit dem Antrag
Blatt / Abb. , eingereicht mit Schreiben vom

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung: Seite
☐ Ansprüche: Nr.
☐ Zeichnungen: Blatt / Abb.

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit	Ansprüche	1 - 13	JA
	Ansprüche		NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche	1 - 13	JA
	Ansprüche		NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche	1 - 13	JA
	Ansprüche		NEIN

2. Unterlagen und Erklärungen

a) In diesem Bericht sind folgende Dokumente zitiert:

D1 = GB-A 838 973

D2 = US-A 3 658 790

- b) Vorausgesetzt, die formalen Einwände in Abschnitt VIII werden in geeigneter Weise ausgeräumt, können Neuheit und erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.
- c) Keines der im Recherchenbericht zitierten Dokumente erwähnt Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff, so da schon aus diesem Grund der Anmeldungsgegenstand neu ist.
- d) Als relevantester Stand der Technik sind D1 und D2 anzusehen, welche beide die Modifizierung von cellulosehaltigem Material mit einer wäßrigen Lösung von Harnstoff und Phosphorsäure betreffen. In keinem dieser Dokumente werden jedoch die Verfahrensschritte der "Aktivierung" des cellulosehaltigen Materials durch eine bestimmte Feuchtigkeitsmenge sowie der Verdampfung dieser Feuchtigkeit im Vakuum beschrieben. Außerdem wird nichts über das Vorliegen größerer Mengen an Carbamidgruppen gesagt.

Auf S. 2, Z. 115 - 122 von D1 wird sogar ausdrücklich darauf hingewiesen, daß nur "Spuren" des Stickstoffs kovalent an die Cellulose gebunden sind.

Es bleibt zwar unklar, welche Aufgabe durch die Anwesenheit von Carbamidgruppen in der Cellulose gelöst werden soll; da sich aber im vorliegenden Stand der Technik keine Anregung findet, größere Mengen solcher Gruppen (zu welchem Zweck auch immer) in Cellulose einzubauen, ist der Anmeldungsgegenstand als nicht naheliegend anzusehen.

- e) Bezüglich der gewerblichen Anwendbarkeit des anmeldungsgemäßen Filterpapiers besteht kein Zweifel.

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

1. Während des Verfahrens in der regionalen/nationalen Phase sollte erläutert werden, warum in den Ausführungsbeispielen der Anmeldung ein großer Teil des Stickstoffs kovalent in Form von Carbamidgruppen gebunden wird, während in dem auf den ersten Blick ganz ähnlichen Verfahren von D1 derartige Gruppen nur in Spuren als "Nebenreaktion" gebildet werden.
2. Die Ansprüche 2 (insbesondere Schritte a) und f)) sowie 4 - 6, 9 und 12 erscheinen nicht voll durch die Beschreibung gestützt; ihr Wortlaut sollte daher an geeigneter Stelle in die Beschreibung aufgenommen werden.
3. In Anspruch 13 ist der Rückbezug auf Anspruch 1 offensichtlich unrichtig.
4. Auf S. 3, Z. 29, sollte "insbesondere" gestrichen werden, um einen Widerspruch zu Anspruch 2 zu vermeiden.
5. Auf S. 5, Z. 18, fehlen vor "in Wasser" die Worte "und Harnstoff".

zusätzlich in der Lage sind, unerwünschte Fremd- oder Begleitstoffe im Filtermedium, wie z.B. Härtebildner oder Schwermetalle, aufzunehmen und zu binden. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung geeignete Verfahrensweisen zur Herstellung der Filter zu schaffen.

5

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Die Merkmale zu den vorgeschlagenen Verfahrensweisen zur Herstellung der Filter sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 13.

- 10 Die Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff bestehen teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material. Durch eine spezielle Behandlung des cellulosehaltigen Materials, entweder vor oder nach der Herstellung des Filterpapiers, werden die Eigenschaften der Filter wesentlich verbessert. Erfindungsgemäß erfolgt die Behandlung derart, daß das cellulosehaltige Material
- 15 zumindest teilweise mit Harnstoff bis zu einem in Aminomethansäureestergruppen (Carbamidgruppen) gebundenen Stickstoffgehalt von 1 bis 4 Masse% carbamidiert und mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat bis zu einem Phosphorgehalt von 3 bis 8 Masse% phosphoryliert ist.

- Aus so modifiziertem cellulosehaltigem Material hergestellte Filter besitzen außer
- 20 einer hohen Filterkapazität zusätzlich noch die besonderen Eigenschaften, Härtebildner sowie toxische und geschmacksbeeinträchtigende Schwermetalle zu binden. Durch diese Behandlung wird auch eine verbesserte Quellbarkeit der Cellulosefasern und dadurch ein breiteres Anwendungsgebiet für die Filter erreicht. Diese können bevorzugt zur Abtrennung mechanischer Verunreinigungen aus
- 25 Flüssigkeiten und Gasen eingesetzt werden. Im Falle zu filtrierender wäßriger Lösungen besitzen die Filter die vorteilhafte Eigenschaft, die Kationen ionenbildender Verunreinigungen gegen Natrium oder Ammoniumionen auszutauschen. Aufgenommen werden insbesondere mehrwertige Kationen (Härtebildner, Schwermetalle usw.) aber auch kationische Tenside, quarternäre organische
- 30 Ammoniumverbindungen usw.. Andere Einsatzgebiete sind die Entstaubung, Wassertechnik, insbesondere in Wasserleitungen, als Luft-, Kaffee-, Rauch- oder Staubfilter.

- Aus den behandelten Cellulosefasern können in an sich bekannter Weise Filterpapier oder papierartiger Vliesstoff entweder ausschließlich aus Cellulosefasern oder in
- 35 Abmischungen mit anderen geeigneten Ausgangsstoffen für derartige Filter, wie z.B. Kunststoffen oder Glasfasern, hergestellt werden.

Aus dem Filterpapier oder dem papierartigen Vliesstoff können dann unterschiedliche Arten von Filtern produziert werden, wie z.B. Filtertüten oder Patronenfilter. Die Filter

werden In der Regel als Einwegfilter verwendet. Filter, die ausschließlich aus Cellulose und/oder dem erfindungsgemäß modifizierten cellulosehaltigen Material bestehen, haben den Vorteil, daß sie biologisch vollständig abbaubar sind.

Als Cellulosefasern können alle für die Papierherstellung geeigneten Fasern mit einem hohen Cellulosegehalt, wie z.B. Baumwoll-Linters, Sulfat- und Sulfit-Zellstoffe aus verschiedenen Hölzern, Recyclingfasern aus Altpapier, eingesetzt werden.
Hinsichtlich der durchzuführenden Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktionen ergeben sich folgende Möglichkeiten:

- 10 - Behandlung des gesamten cellulosehaltigen Ausgangsmaterials vor der Herstellung des Filterpapiers oder des papierhaltigen Vliesstoffes;
 - Behandlung einer Teilmenge des erforderlichen Ausgangsmaterials an Cellulose vor der Herstellung des Filterpapiers bzw. des papierartigen Vliesstoffes und nachfolgendem Abmischen dieser Teilmenge mit unbehandeltem cellulosehaltigem Fasermaterial und
 - 15 - Herstellung des Filterpapiers oder des papierartigen Vliesstoffes in an sich bekannter Art und Weise und nachträgliche Behandlung der Filterpapier- oder Vliesstoffbahn durch die Phosphorylierung und Carbamidierung.
- 20 In Abhängigkeit vom Einsatzzweck der Filter können verschiedene Phosphorylierungs- und Carbamidierungsgrade innerhalb der angegebenen Bereichsgrenzen für den Stickstoff- und den Phosphorgehalt eingestellt werden.
- Die Phosphorylierung und Carbamidierung des cellulosehaltigen Ausgangsmaterials für die Herstellung des Filterpapiers oder des papierartigen Vliesstoffes wird unter
- 25 folgenden Bedingungen durchgeführt.
- Wesentlich ist, daß das cellulosehaltige Fasermaterial vor der Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktion in eine besonders reaktionsfähige Form gebracht wird. Diese sogenannte Aktivierung erfolgt durch Einstellen eines Feuchtigkeitsgehaltes der cellulosehaltigen Fasern auf einen Wert von mindestens 30 %, insbesondere durch
- 30 Zugabe von Wasser. Das cellulosehaltige Ausgangsmaterial hat üblicherweise bereits einen Wassergehalt von 5 bis 25 %. Um die gewünschte Aktivierung zu erreichen, ist es erforderlich, daß das cellulosehaltige Fasermaterial über einen längeren Zeitraum der Einwirkung von Wasser ausgesetzt wird. Die Zeitdauer ist im wesentlichen abhängig vom bereits vorliegenden Feuchtigkeitsgehalt des Materials.
- 35 Die Reaktionspartner Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und Harnstoff müssen in das cellulosehaltige Material so eingemischt werden, daß diese nach Beendigung des Mischprozesses gleichmäßig verteilt vorliegen. Neben der erwähnten Aktivierung

Kondensationsreaktionen der Phosphatgruppen untereinander zu Diphosphaten usw. ablaufen.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wird das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise auf Normaltemperatur abgekühlt, und die Verunreinigungen werden

5 ausgewaschen.

Als Phosphorsäure kann jede beliebige technische Qualität, insbesondere die handelsübliche 85 %ige, eingesetzt werden. An Stelle aller oder eines Teils der Phosphorsäure können auch äquivalente Mengen der Ammoniumphosphate eingesetzt werden.

Harnstoff eignet sich vorzugsweise in prillierter Form, jedoch ist auch jede andere

10 technische Handelsware geeignet.

Entsprechend der vorgeschlagenen Verfahrensweise führen bereits geringe Einsatzmengen an Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat zu Fasern mit hoher Sorptionsleistung. Dies betrifft sowohl die Sorptionskapazität als auch die Festigkeit, mit der insbesondere Schwermetalle gebunden werden.

15 Die Phosphorylierung und Carbamidierung von bereits hergestelltem bahnförmigem Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff aus cellulosehaltigem Material erfolgt unter folgenden Bedingungen. Dieses Ausgangsmaterial wird mit einer Lösung von

Phosphorsäure und/oder Ammoniumphosphat in Wasser in einem Molverhältnis Harnstoff zu Phosphor von 2,5 : 1 bis 4,5 : 1 behandelt, wobei die Wassermenge so

20 eingestellt wird, daß im cellulosehaltigen Ausgangsmaterial 1 bis 8 Mol Phosphor je kg Cellulose verbleiben. Das Ausgangsmaterial kann ein- oder beidseitig durch Bestreichen mit der Lösung behandelt werden oder wird innerhalb einer taktweise arbeitenden Anlage in einem Lösungsbad getränkt.

Durch eine nachfolgende Vakuumbehandlung bei gleichzeitiger Erwärmung des

25 Ausgangsmaterials auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C wird das Wasser vollständig ausgetrieben. Danach erfolgt die Phosphorylierung und Carbamidierung, ebenfalls unter Vakuum und bei einer Temperatur 125 bis 155 °C, während einer Reaktionszeit von mindestens 15 Minuten.

Das phosphorylierte und carbamidierte Ausgangsmaterial wird anschließend

30 abgekühlt, phosphatfrei gewaschen und abschließend getrocknet. Aus dem modifizierten Filterpapier bzw. Vliesstoff werden dann in an sich bekannter Weise die jeweiligen Filter durch Ausstanzen, Falten und Wickeln hergestellt.

Bei Filtern, die im Trinkwasserbereich eingesetzt werden, wird vor dem Waschen und Trocknen des phosphorylierten und carbamidierten cellulosehaltigen Materials die

35 vorliegende Ammonium-Form durch Behandlung mit einer Kochsalzlösung in die Natrium-Form überführt. Die Behandlung erfolgt entweder an modifizierten Fasern vor der eigentlichen Papierherstellung oder an dem modifizierten Filterpapier bzw. dem Vliesstoff.

B ispiel 1

- 100 g als pappartige Bahnen vorliegende Baumwoll-Linters (Linters 503 der Fa.
5 Buckeye Mephis) wurden in Stücke zerschnitten und mit einer bei 60 °C erzeugten
Lösung aus 74,7 ml Wasser, 61,4g 85 %iger Phosphorsäure und 111,3 g Harnstoff in
einer Schale übergossen und des öfteren umgeschwenkt. Nachdem die Lösung
vollständig und gleichmäßig aufgesogen war, wurde luftdicht abgedeckt und eine
Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Anschließend wurde die Schale in einen
10 Vakuumtrockenschrank gestellt, ein Vakuum von 5,33 kPa angelegt und bei 90 bis
100 °C getrocknet. Als kein Wasserdampf mehr abzusaugen war, wurde die
Temperatur auf 140 °C gesteigert und 1,5 Stunden gehalten, wobei das Vakuum
aufrechterhalten wurde. Es ergaben sich 191,8 g eines äußerlich unveränderten
Reaktionsproduktes, das in Wasser angerührt, abfiltriert und bis zur Phosphatfreiheit
15 des Waschwassers gewaschen wurde. Das Produkt wurde im Trockenschrank bei
110 °C getrocknet, wobei sich 149,3 g Ausbeute ergaben.

- Eine Probe des so gewonnenen Fasermaterials wurde durch Waschen mit
konzentrierter Kochsalzlösung von der Ammonium-Form in die Natrium-Form
überführt, salzfrei gewaschen und anschließend getrocknet. Die Elementaranalyse
20 dieser Probe ergab einen Phosphorgehalt von 5,6 Masse% und einen Stickstoffgehalt
von 1,3 Masse%.

Das so hergestellte Fasermaterial wurden nachfolgend auf seine Sorptions-
eigenschaften untersucht.

- Die Bestimmung der Sorptionsgleichgewichtsdaten erfolgte nach folgender Methode:
25 250 ml Maßkolben wurden mit den Faserproben (0,1 bis 0,025 g) und jeweils 1 bis 5 ml
m/10 Lösungen von Salzen der Metalle Cu, und Ca beschickt, aufgefüllt, mit
Magnetrührstab versehen und 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem
Absitzen wurden die Lösungen dekantiert, ihr pH bestimmt und komplexometrisch ihr
Metallgehalt ermittelt. Aus den so erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen in der
30 Lösung und der durch die Zugabe von Metallsalzlösungen festgelegten Ausgangs-
konzentrationen wurden die Gleichgewichtskonzentrationen an der Faser errechnet.
Durch Zugabe entsprechender Mengen Salpetersäure vor dem Auffüllen der
Maßkolben wurde pH = 4,5 bei der Sorption eingestellt. Mehrere Kontrollmessungen
der Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung mittels Atomabsorptions-
35 spektroskopie (AAS) ergaben Abweichungen im Bereich der Meßgenauigkeit und
bestätigten so die Verlässlichkeit komplexometrischer Analysen bei den Sorptions-
untersuchungen.

Die so ermittelte Sorptions-Kapazitäten betrug für Kupfer 100,1 mg Cu/g Faser und für Calcium 62,9 mg Ca / g Faser.

Die Festigkeit der Sorption wurde an Hand der Gleichgewichtsdaten bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen (unter 10 mg/l) in der Lösung bestimmt (ebenfalls bei 5 Zimmertemperatur und pH 4,5). Zur besseren Übersichtlichkeit der Daten wurde der an sich übliche metallspezifische Gleichgewichtskoeffizient K_{Me} nach der Formel

$$K_{Me} = C_s / C_l$$

10 berechnet.

Dabei ist C_s die Gleichgewichtsmetallkonzentration im Sorbens in mg/g und C_l die Gleichgewichtskonzentration an Metall in der Lösung in mg/l.

Für die Faserprobe ergab sich

15 $K_{Cu} = 47 \text{ l / g}$

Die Faserprobe wurde mit der gleichen Gewichtsmenge unbehandelter Baumwoll-Linters vermischt und in herkömmlicher Weise zu einem Filterpapier verarbeitet. Ein 1,5 g schweres Stück (12 cm Durchmesser) davon wurde zum Filtrieren von einem 20 Liter eines Leitungswassers mit 10,1 °dH und einem Kupfergehalt von 0,3 mg /l benutzt. Es resultierte ein Filtrat mit 0,4 °dH und einem Kupfergehalt von 0,01 mg/l.

Beispiel 2

25

100 g Filterpapier bestehend aus Fichtenzellstoff für Laborzwecke, die als Blätter im A4-Format vorlagen, wurden auf eine Unterlage gelegt und gleichmäßig mit einer Lösung von 28,3 g Ammoniumphosphat und 50,9 g Harnstoff in 126 ml Wasser 30 bestrichen, wobei die gesamte Lösungsmenge verbraucht wurde. Nach 30 Minuten wurden die Unterlagen mit den Blättern in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, ein Vakuum von 6,67 kPa angelegt und durch Erwärmen auf 100 °C alles Wasser ausgetrieben. Es wurde binnen 30 Minuten auf 155 °C erhitzt, diese Temperatur 30 Minuten gehalten, dann rasch belüftet und abgekühlt. Es resultierten 137,7 g Produkt, 35 das durch vorsichtiges Waschen unter Erhalt der ursprünglichen Form phosphatfrei gewaschen werden konnte. Nach dem Trocknen d r Blätter bei 110 °C im normalen Trockenschrank resultierten 121,0 g behandeltes Filt rpapier.

Die Elementaranalys nach dem Überführ n in die Na-Form wie in Beispiel 1 ergab einen Phosphorgehalt von 3,3 Masse% und einen Stickstoffgehalt von 1,9 Masse%. Die analog Beispiel 1 ermittelte Sorptionskapazität ergab für Kupfer 66,7 mg Cu / g Filter und für Calcium 44,1 mg Ca / g Filter. Der Gleichgewichtskoeffizient für Kupfer

5 beträgt

$$K_{Cu} = 46 \text{ l / g.}$$

Durch einen aus dem Produkt geschnittenen Rundfilter von 10 cm Durchmesser mit

10 einem Gewicht von 1,9 g wurde 1 Liter Leitungswasser mit einer Härte von 16,2 °dH und 0,1 mg Kupfer / l filtriert. Das Filtrat wies nur noch eine Härte von 4,6 °dH auf und der Kupfergehalt war auf 0,005 mg Cu / l gesunken.

Patentansprüche

- 5 1. Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff, die teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material zumindest teilweise mit Harnstoff carbamidiert und mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat phosphoryliert ist, bis zu einem in Form von Carbamidgruppen vorliegenden Stickstoffgehalt von 1 bis 4 Masse% und einem Phosphorgehalt von 3 bis 8 Masse%.
- 10 2. Verfahren zur Herstellung von Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff aus faserförmigem cellulosehaltigem Material für Filter nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
- 15 a) Aktivierung des cellulosehaltigen Materials, indem diesem Wasser in einer Menge von mindestens 30 Masse% des cellulosehaltigen Materials zugesetzt wird und dieser Feuchtigkeitsgehalt während einer Zeitdauer von mindestens einer halben Stunde aufrechterhalten wird,
- 20 b) Zugabe von Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in einer Menge von 1 bis 8 Mol je kg wasserfreiem cellulosehaltigem Material,
- c) Zugabe von Harnstoff in einem Molverhältnis zu Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat von 2,5:1 bis 4,5:1,
- 25 d) Vermischen der Komponenten Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat mit dem aktivierten cellulosehaltigen Material, solange bis die Komponenten gleichmäßig verteilt sind,
- 30 e) Verdampfen der in dem gemäß den Verfahrensschritten a) bis d) gebildeten Gemisch enthaltenen Feuchtigkeit durch Erhitzen des Gemisches auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C bei gleichzeitigem Anlegen eines Vakuums,
- 35 f) Durchführung einer Phosphorylierung und Carbamidierung durch Erhitzen des Gemisches auf eine Temperatur von 125 bis 155 °C bei gleichzeitigem Anlegen eines Vakuums unter Einhaltung einer Reaktionszeit von mindestens 15 Minuten und

- g) Abkühlung des Reaktionsproduktes auf Normaltemperatur und Auswaschen der Verunreinigung n.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aktivierung 30 bis 100 Masse% Wasser zugesetzt werden und dieser Feuchtigkeitsgehalt während einer Zeitdauer von mindesten einer Stunde aufrechterhalten wird und die Phosphorylierung und Carbamidierung durch Erhitzen des Gemisches auf eine Temperatur von 125 bis 145 °C bei gleichzeitigem Anlegen des Vakuums unter Einhaltung einer Reaktionszeit von ein bis vier Stunden durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem aktivierten cellulosehaltigen Material zuerst die Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat zugesetzt und gleichmäßig verteilt wird und anschließend der Harnstoff.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischzeiten zum Einmischen der Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und des Harnstoffes jeweils mindestens 15 min betragen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskomponenten Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und Harnstoff bei Raumtemperatur mit dem cellulosehaltigen Material vermischt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und/oder Harnstoff mit der zur Aktivierung bestimmten Wassermenge vermischt werden und die so erhaltende Lösung zur Aktivierung mit dem cellulosehaltigen Material vermischt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen der Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und/oder des Harnstoffes mit dem Wasser unter Erwärmen auf Temperaturen bis zu 60 °C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material vor der Aktivierung auf die Temperatur der Lösung von Harnstoff und/oder Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Wasser erwärmt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material aus einem Gemisch verschiedener Cellulosen gebildet wird.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
- a) Herstellung von cellulosehaltigem Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff als bahn- oder blattförmiges Ausgangsmaterial in an sich bekannter Weise,
 - 10 b) Behandeln des nach Verfahrensschritt a) erhaltenen Ausgangsmaterials mit einer Lösung von Harnstoff und Phosphorsäure und/oder Ammoniumphosphat in Wasser in einem Molverhältnis Harnstoff zu Phosphor von 2,5 : 1 bis 4,5 : 1, wobei die Wassermenge so eingestellt wird, daß im cellulosehaltigen Ausgangsmaterial 1 bis 8 Mol Phosphor je kg Cellulose verbleiben,
 - 15 und zur Aktivierung des Ausgangsmaterials der Wassergehalt während einer Zeitdauer von mindestens ½ Stunde aufrechterhalten wird.
 - c) einer nachfolgenden Vakuumbehandlung und Erwärmung des Ausgangsmaterials auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C, um das Wasser vollständig auszutreiben,
 - 20 d) Durchführung einer Phosphorylierung und Carbamidierung des gemäß den Verfahrensschritten b) und c) behandelten Ausgangsmaterials bei einer Temperatur von 125 bis 155 °C unter Vakuum und während einer Reaktionszeit von mindestens 15 Minuten und
 - 25 e) anschließendem Abkühlen und phosphatfrei Waschen und abschließendem Trocknen des behandelten Ausgangsmaterials.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das angelegte Vakuum auf einen Wert von 5,33 kPa bis 26,66 kPa eingestellt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das phosphorylierte und carbamidierte cellulosehaltige Fasermaterial vor dem Waschen und Trocknen durch Behandlung mit einer Kochsalzlösung von der Ammonium-Form in die Natrium-Form umgewandelt wird.
- 35

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/72940 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 39/04, D21H 27/08, B01J 41/16 (74) Anwalt: TRAGSDORF, Bodo; Heinrich-Heine-Strasse 3, D-06844 Dessau (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04589 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Mai 2000 (20.05.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität: 199 24 435.9 28. Mai 1999 (28.05.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EISU INNOVATIVE GESELLSCHAFT FÜR TECHNIK UND UMWELTSCHUTZ MBH [DE/DE]; Chemiepark Bitterfeld-Wolfen, Areal B, Hauptstrasse 4, D-06766 Wolfen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PIESCHEL, Friedemann [DE/DE]; Greppiner Strasse 10, D-06766 Wolfen (DE). LANGE, Eckehard [DE/DE]; Kiefernweg 28, D-06846 Dessau (DE). KNIELING, Michael [DE/DE]; Legiendamm 4, D-10179 Berlin (DE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FILTERS CONSISTING OF FILTER PAPER OR PAPER-TYPE NONWOVEN MATERIAL

(54) Bezeichnung: FILTER AUS FILTERPAPIER ODER PAPIERARTIGEM VLIESTOFF

(57) Abstract: The invention relates to filters consisting of filter paper or paper-type nonwoven material. Said filters consist partially or completely of fibrous material containing cellulose. The aim of the invention is to eliminate the disadvantages of the prior art by providing filters which are characterized by an excellent filtering capacity and which are also able to absorb and bind unwanted impurities or accompanying substances in the filter medium. To this end, the cellulose-containing material used for the inventive filter is at least partially carbamided with urea and phosphorylated with phosphoric acid or ammonium phosphate until a nitrogen content in the form of carbamide groups of 1 to 4 % and a phosphorous content of 3 to 8 % is reached. The invention also relates to a suitable method for producing the inventive filters.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Filter aus Filterpapier oder aus papierartigem Vliesstoff, die teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material bestehen. Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik, sollen Filter geschaffen werden, die sich durch eine hohe Filterkapazität auszeichnen und zusätzlich noch in der Lage sind, unerwünschte Fremd- oder Begleitstoffe im Filtermedium aufzunehmen und zu binden. Als Lösung wird ein Filter vorgeschlagen, bei dem das cellulosehaltige Material zumindest teilweise mit Harnstoff carbamidiert und mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat phosphoryliert ist, bis zu einem in Form von Carbamidgruppen vorliegenden Stickstoffgehalt von 1 bis 4 % und einem Phosphorgehalt von 3 bis 8 %. Ferner wird ein geeignetes Herstellungsverfahren vorgeschlagen.

WO 00/72940 A1

Beschreibung

Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff

5

Die Erfindung betrifft Filter aus Filterpapier oder aus papierartigem Vliesstoff, die teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material bestehen.

- 10 Filterpapier ist aus Zellstoff, Kunststoff- oder Glasfasern hergestelltes Papier für die Filtration in Haushalt, Technik und für Analysen. Papierartige Vliesstoffe sind Verbundstoffe aus faserförmigem cellulosehaltigem Material. Aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff werden z.B. Filtertüten oder durch Wickeln oder Falten Filterpatronen hergestellt. Die so hergestellten Filter werden nach einmaligem
- 15 Gebrauch weggeworfen. Bei den als Wegwerfartikel zur Anwendung kommenden Filtern ist es erstrebenswert, daß diese aus Umweltschutzgründen biologisch abbaubar sind. Dies wird aber nur erreicht, wenn die Filter ausschließlich aus Cellulose bestehen.

- Im allgemeinen dienen Filter zum Abtrennen von Feststoffpartikeln von Gasen oder
- 20 Flüssigkeiten. Insbesondere bei der Filtration wäßriger Medien ist es jedoch häufig erstrebenswert, auch bestimmte Ionen mit abzutrennen, entweder um einen zusätzlichen Reinigungseffekt zu erzielen, oder eine Anreicherung im Filterpapier zu erzielen. Das betrifft besonders toxische Schwermetalle sowie Härtebildner im Trinkwasser und die Konzentrierung von Metallspuren aus größeren Wasserproben
- 25 zur einfacheren analytischen Erfassung.

- Bisher sind keine Fasern für Filtermaterialien bekannt, die einerseits eine ausreichende Kapazität zur Aufnahme von Härtebildnern aufweisen, um bei üblichen Wasserhärten eine nennenswerte Verbesserung bei der Getränkebereitung zu leisten und andererseits Schwermetalle hinreichend fest zu binden, um bei den möglichen
- 30 geringen Konzentrationen eine merkliche Geschmacksverbesserung zu bewirken. Handelsübliche Systeme zur Verbesserung der Trinkwasserqualität haben daher als Kernstück eine mit Ionenaustauschern gefüllte Patrone. Derartige Patronen bringen aber bekanntlich Probleme durch die Vermehrung von Keimen, wenn das wasser-gefüllte System nicht durchströmt wird und belasten die Umwelt durch ihr nur
- 35 unvollständig zu realisierendes Recycling.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff zu schaffen, die sich durch eine hohe Filterkapazität auszeichnen und

zusätzlich in der Lage sind, unerwünscht Fremd- oder Begleitstoffe im Filtermedium, wie z.B. Härtebildner oder Schwermetalle, aufzunehmen und zu binden. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung geeignete Verfahrensweisen zur Herstellung der Filter zu schaffen.

5

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Die Merkmale zu den vorgeschlagenen Verfahrensweisen zur Herstellung der Filter sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 13.

- 10 Die Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff bestehen teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material. Durch eine spezielle Behandlung des cellulosehaltigen Materials, entweder vor oder nach der Herstellung des Filterpapiers, werden die Eigenschaften der Filter wesentlich verbessert. Erfindungsgemäß erfolgt die Behandlung derart, daß das cellulosehaltige Material
- 15 zumindest teilweise mit Harnstoff bis zu einem in Aminomethansäureestergruppen (Carbamidgruppen) gebundenen Stickstoffgehalt von 1 bis 4 % carbamidiert und mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat bis zu einem Phosphorgehalt von 3 bis 8 % phosphoryliert ist.

- Aus so modifiziertem cellulosehaltigem Material hergestellte Filter besitzen außer
- 20 einer hohen Filterkapazität zusätzlich noch die besonderen Eigenschaften, Härtebildner sowie toxische und geschmacksbeeinträchtigende Schwermetalle zu binden. Durch diese Behandlung wird auch eine verbesserte Quellbarkeit der Cellulosefasern und dadurch ein breiteres Anwendungsgebiet für die Filter erreicht. Diese können bevorzugt zur Abtrennung mechanischer Verunreinigungen aus
- 25 Flüssigkeiten und Gasen eingesetzt werden. Im Falle zu filtrierender wäßriger Lösungen besitzen die Filter die vorteilhafte Eigenschaft, die Kationen ionenbildender Verunreinigungen gegen Natrium oder Ammoniumionen auszutauschen. Aufgenommen werden insbesondere mehrwertige Kationen (Härtebildner, Schwermetalle usw.) aber auch kationische Tenside, quarternäre organische
- 30 Ammoniumverbindungen usw.. Andere Einsatzgebiete sind die Entstaubung, Wassertechnik, insbesondere in Wasserleitungen, als Luft-, Kaffee-, Rauch- oder Staubfilter.

- Aus den behandelten Cellulosefasern können in an sich bekannter Weise Filterpapier oder papierartiger Vliesstoff entweder ausschließlich aus Cellulosefasern oder in
- 35 Abmischungen mit anderen geeigneten Ausgangsstoffen für dertartige Filter, wie z.B. Kunststoffen oder Glasfasern, hergestellt werden.

Aus dem Filterpapier oder dem papierartigen Vliesstoff können dann unterschiedliche Arten von Filtern produziert werden, wie z.B. Filtertüten oder Patronenfilter. Die Filter

werden in der Regel als Einwegfilter verwendet. Filter, die ausschließlich aus Cellulose und/oder dem erfindungsgemäß modifizierten cellulosehaltigen Material bestehen, haben den Vorteil, daß sie biologisch vollständig abbaubar sind.

- Als Cellulosefasern können alle für die Papierherstellung geeigneten Fasern mit einem hohen Cellulosegehalt, wie z.B. Baumwoll-Linters, Sulfat- und Sulfite-Zellstoffe aus verschiedenen Hölzern, Recyclingfasern aus Altpapier, eingesetzt werden.
- Hinsichtlich der durchzuführenden Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktionen ergeben sich folgende Möglichkeiten:

- 10 - Behandlung des gesamten cellulosehaltigen Ausgangsmaterials vor der Herstellung des Filterpapiers oder des papierhaltigen Vliesstoffes;
 - Behandlung einer Teilmenge des erforderlichen Ausgangsmaterials an Cellulose vor der Herstellung des Filterpapiers bzw. des papierartigen Vliesstoffes und nachfolgendem Abmischen dieser Teilmenge mit unbehandeltem cellulosehaltigem Fasermaterial und
 - 15 - Herstellung des Filterpapiers oder des papierartigen Vliesstoffes in an sich bekannter Art und Weise und nachträgliche Behandlung der Filterpapier- oder Vliesstoffbahn durch die Phosphorylierung und Carbamidierung.
- 20 In Abhängigkeit vom Einsatzzweck der Filter können verschiedene Phosphorylierungs- und Carbamidierungsgrade innerhalb der angegebenen Bereichsgrenzen für den Stickstoff- und den Phosphorgehalt eingestellt werden.
- Die Phosphorylierung und Carbamidierung des cellulosehaltigen Ausgangsmaterials für die Herstellung des Filterpapiers oder des papierartigen Vliesstoffes wird unter
- 25 folgenden Bedingungen durchgeführt.
- Wesentlich ist, daß das cellulosehaltige Fasermaterial vor der Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktion in eine besonders reaktionsfähige Form gebracht wird.
- Diese sogenannte Aktivierung erfolgt durch Einstellen eines Feuchtigkeitsgehaltes der cellulosehaltigen Fasern auf einen Wert von über 30 % , insbesondere durch Zugabe
- 30 von Wasser. Das cellulosehaltige Ausgangsmaterial hat üblicherweise bereits einen Wassergehalt von 5 bis 25 %. Um die gewünschte Aktivierung zu erreichen, ist es erforderlich, daß das cellulosehaltige Fasermaterial über einen längeren Zeitraum der Einwirkung von Wasser ausgesetzt wird. Die Zeitdauer ist im wesentlichen abhängig vom bereits vorliegenden Feuchtigkeitsgehalt des Materials.
- 35 Die Reaktionspartner Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und Harnstoff müssen in das cellulosehaltige Material eingemischt werden, daß diese nach Beendigung des Mischprozesses gleichmäßig verteilt vorliegen. Neben der erwähnten Aktivierung

ist besonders auf eine gleichmäßig Verteilung der Reaktionspartner in dem cellulosehaltigen Fasermaterial zu achten.

Eine unbedingte Notwendigkeit der Einhaltung einer bestimmten Reihenfolge bei der Zugabe der Reaktionspartner besteht nicht.

- 5 Die Aktivierung kann vorteilhaft mit dem Vermischen mit Harnstoff und/oder Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat kombiniert werden. Aus den zuzusetzenden Mengen an Harnstoff und/oder Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und der für die Aktivierung vorbestimmten Wassermenge wird gegebenenfalls unter Erwärmen bis auf eine Temperatur von 60 °C eine klare Lösung dieser Komponenten gebildet, die an
10 Stelle von Wasser zur Aktivierung des cellulosehaltigen Fasermaterials eingesetzt wird. Während der Aktivierungszeit muß darauf geachtet werden, daß kein Wasserverlust eintritt.

- Ein wesentlicher Verfahrensschritt besteht darin, daß vor der eigentlichen Phosphorylierung und Carbamidierung die im Reaktionsgemisch zwecks Aktivierung vorhandene
15 Feuchtigkeit nahezu vollständig ausgetrieben wird. Dies erfolgt durch Erhitzen des Gemisches auf Temperaturen von 60 bis 100 °C und gleichzeitiges Anlegen von Vakuum. Erst wenn das Wasser abdestilliert ist, darf die nachfolgende Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktion eingeleitet werden, die ebenfalls unter Vakuum durchgeführt wird.

- 20 Die Durchführung dieser Reaktion unter Vakuum führt zu einer Reihe von entscheidenden Vorteilen. Von großer Bedeutung ist die gegenüber der Durchführung unter Normaldruck möglich Absenkung der Reaktionstemperatur um etwa 40°C. Dadurch werden Nebenreaktionen von Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und Harnstoff deutlich vermindert sowie Zersetzungsreaktionen der cellulosehaltigen
25 Fasermaterialien unterdrückt. So ist es möglich, die Einsatzmengen der Reaktionskomponenten Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat zu verringern. Infolge der niedrigen Reaktionstemperaturen und der geringen Einsatzmengen an Phosphorsäure bzw. Ammoniumphosphat und Harnstoff wird eine schonende Behandlung des cellulosehaltigen Materials während der Durchführung der
30 Phosphorylierung und Carbamidierung gewährleistet. Dadurch bleiben die Strukturen und mechanischen Eigenschaften der cellulosehaltigen Fasermaterialien bei der Umsetzung weitgehend erhalten, was für die Papier- oder Vlieserzeugung sehr wichtig ist.

- Weiterhin ist es wichtig, Reaktionszeiten von mindestens 15 Minuten einzuhalten. Bei
35 geringeren Reaktionszeiten wird z.B. die eingesetzte Phosphorsäure unvollständig umgesetzt, und insbesondere ist der Stickstoffgehalt zu niedrig. Außerdem hat sich herausgestellt, daß nach zu langen Reaktionszeiten, d.h. oberhalb vier Stunden, die Sorptionkapazität deutlich nachläßt, was offensichtlich die bekannten

Kondensationsreaktionen der Phosphatgruppen untereinander zu Diphosphaten usw. ablaufen.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wird das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise auf Normaltemperatur abgekühlt, und die Verunreinigungen werden

5 ausgewaschen.

Als Phosphorsäure kann jede beliebige technische Qualität, insbesondere die handelsübliche 85 %ige, eingesetzt werden. An Stelle aller oder eines Teils der Phosphorsäure können auch äquivalente Mengen der Ammoniumphosphate eingesetzt werden.

Harnstoff eignet sich vorzugsweise in prillierter Form, jedoch ist auch jede andere

10 technische Handelsware geeignet.

Entsprechend der vorgeschlagenen Verfahrensweise führen bereits geringe Einsatzmengen an Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat zu Fasern mit hoher Sorptionsleistung. Dies betrifft sowohl die Sorptionskapazität als auch die Festigkeit, mit der insbesondere Schwermetalle gebunden werden.

15 Die Phosphorylierung und Carbamidierung von bereits hergestelltem bahnförmigem Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff aus cellulosehaltigem Material erfolgt unter folgenden Bedingungen. Dieses Ausgangsmaterial wird mit einer Lösung von Phosphorsäure und/oder Ammoniumphosphat in Wasser in einem Molverhältnis

Harnstoff zu Phosphor von 2,5 : 1 bis 4,5 : 1 behandelt, wobei die Wassermenge so

20 eingestellt wird, daß im cellulosehaltigen Ausgangsmaterial 1 bis 8 Mol Phosphor je kg Cellulose verbleiben. Das Ausgangsmaterial kann ein- oder beidseitig durch

Bestreichen mit der Lösung behandelt werden oder wird innerhalb einer taktweise arbeitenden Anlage in einem Lösungsbad getränkt.

Durch eine nachfolgende Vakuumbehandlung bei gleichzeitiger Erwärmung des

25 Ausgangsmaterials auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C wird das Wasser vollständig ausgetrieben. Danach erfolgt die Phosphorylierung und Carbamidierung, ebenfalls

unter Vakuum und bei einer Temperatur 125 bis 155 °C, während einer Reaktionszeit von mindestens 15 Minuten.

Das phosphorylierte und carbamidierte Ausgangsmaterial wird anschließend

30 abgekühlt, phosphatfrei gewaschen und abschließend getrocknet. Aus dem

modifizierten Filterpapier bzw. Vliesstoff werden dann in an sich bekannter Weise die jeweiligen Filter durch Ausstanzen, Falten und Wickeln hergestellt.

Bei Filtern, die im Trinkwasserbereich eingesetzt werden, wird vor dem Waschen und Trocknen des phosphorylierten und carbamidierten cellulosehaltigen Materials die

35 vorliegende Ammonium-Form durch Behandlung mit einer Kochsalzlösung in die

Natrium-Form überführt. Die Behandlung erfolgt entweder an modifizierten Fasern vor der eigentlichen Papierherstellung oder an dem modifizierten Filterpapier bzw. dem

Vliesstoff.

Beispiel 1

- 100 g als pappartige Bahnen vorliegende Baumwoll-Linters (Linters 503 der Fa. Buckeye Mephis) wurden in Stücke zerschnitten und mit einer bei 60 °C erzeugten Lösung aus 74,7 ml Wasser, 61,4g 85 %iger Phosphorsäure und 111,3 g Harnstoff in einer Schale übergossen und des öfteren umgeschwenkt. Nachdem die Lösung vollständig und gleichmäßig aufgesogen war, wurde luftdicht abgedeckt und eine Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Anschließend wurde die Schale in einen
- 10 Vakuumtrockenschrank gestellt, ein Vakuum von 40 Torr angelegt und bei 90 bis 100 °C getrocknet. Als kein Wasserdampf mehr abzusaugen war, wurde die Temperatur auf 140 °C gesteigert und 1,5 Stunden gehalten, wobei das Vakuum aufrechterhalten wurde. Es ergaben sich 191,8 g eines äußerlich unveränderten Reaktionsproduktes, das in Wasser angerührt, abfiltriert und bis zur Phosphatfreiheit
- 15 des Waschwassers gewaschen wurde. Das Produkt wurde im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet, wobei sich 149,3 g Ausbeute ergaben.

- Eine Probe des so gewonnenen Fasermaterials wurde durch Waschen mit konzentrierter Kochsalzlösung von der Ammonium-Form in die Natrium-Form überführt, salzfrei gewaschen und anschließend getrocknet. Die Elementaranalyse
- 20 dieser Probe ergab einen Phosphorgehalt von 5,6 % und einen Stickstoffgehalt von 1,3 %.

Das so hergestellte Fasermaterial wurden nachfolgend auf seine Sorptions-eigenschaften untersucht.

- Die Bestimmung der Sorptionsgleichgewichtsdaten erfolgte nach folgender Methode:
- 25 250 ml Maßkolben wurden mit den Faserproben (0,1 bis 0,025 g) und jeweils 1 bis 5 ml m/10 Lösungen von Salzen der Metalle Cu, und Ca beschickt, aufgefüllt, mit Magnetührstab versehen und 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Absitzen wurden die Lösungen dekantiert, ihr pH bestimmt und komplexometrisch ihr Metallgehalt ermittelt. Aus den so erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen in der
- 30 Lösung und der durch die Zugabe von Metallsalzlösungen festgelegten Ausgangskonzentrationen wurden die Gleichgewichtskonzentrationen an der Faser errechnet. Durch Zugabe entsprechender Mengen Salpetersäure vor dem Auffüllen der Maßkolben wurde pH = 4,5 bei der Sorption eingestellt. Mehrere Kontrollmessungen der Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung mittels Atomabsorptions-
- 35 spektr sk pie (AAS) rgaben Abweichungen im Bereich d r Meßgenauigkeit und bestätigten s di V rläßlichk it komplexometrischer Analysen bei den Sorptions-untersuchungen.

Die so ermittelte Sorptions-Kapazitäten betrug für Kupfer 100,1 mg Cu/g Faser und für Calcium 62,9 mg Ca / g Faser.

- Die Festigkeit der Sorption wurde an Hand der Gleichgewichtsdaten bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen (unter 10 mg/l) in der Lösung bestimmt (ebenfalls bei Zimmertemperatur und pH 4,5). Zur besseren Übersichtlichkeit der Daten wurde der an sich übliche metallspezifische Gleichgewichtskoeffizient K_{Me} nach der Formel

$$K_{Me} = C_s / C_l$$

- berechnet.

Dabei ist C_s die Gleichgewichtsmetallkonzentration im Sorbens in mg/g und C_l die Gleichgewichtskonzentration an Metall in der Lösung in mg/l.

Für die Faserprobe ergab sich

$$K_{Cu} = 47 \text{ l / g}$$

- Die Faserprobe wurde mit der gleichen Gewichtsmenge unbehandelter Baumwoll-Linters vermischt und in herkömmlicher Weise zu einem Filterpapier verarbeitet. Ein 1,5 g schweres Stück (12 cm Durchmesser) davon wurde zum Filtrieren von einem Liter eines Leitungswassers mit 10,1 °dH und einem Kupfergehalt von 0,3 mg /l benutzt. Es resultierte ein Filtrat mit 0,4 °dH und einem Kupfergehalt von 0,01 mg/l.

Beispiel 2

25

- 100 g Filterpapier bestehend aus Fichtenzellstoff für Laborzwecke, die als Blätter im A4-Format vorlagen, wurden auf eine Unterlage gelegt und gleichmäßig mit einer Lösung von 28,3 g Ammoniumphosphat und 50,9 g Harnstoff in 126 ml Wasser bestrichen, wobei die gesamte Lösungsmenge verbraucht wurde. Nach 30 Minuten wurden die Unterlagen mit den Blättern in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, ein Vakuum von 50 Torr angelegt und durch Erwärmen auf 100 °C alles Wasser ausgetrieben. Es wurde binnen 30 Minuten auf 155 °C erhitzt, diese Temperatur 30 Minuten gehalten, dann rasch belüftet und abgekühlt. Es resultierten 137,7 g Produkt, das durch vorsichtiges Waschen unter Erhalt der ursprünglichen Form phosphatfrei gewaschen werden konnte. Nach dem Trocknen der Blätter bei 110 °C im normalen Trockenschrank resultierten 121,0 g behandeltes Filterpapier.

Die Elementaranalyse nach dem Überführen in die Na-Form wie in Beispiel 1 ergab einen Phosphorgehalt von 3,3 % und einen Stickstoffgehalt von 1,9 %.

Die analog Beispiel 1 ermittelte Sorptionskapazität ergab für Kupfer 66,7 mg Cu / g Filter und für Calcium 44,1 mg Ca / g Filter. Der Gleichgewichtskoeffizient für Kupfer beträgt

$$K_{\text{Cu}} = 46 \text{ l / g.}$$

Durch einen aus dem Produkt geschnittenen Rundfilter von 10 cm Durchmesser mit einem Gewicht von 1,9 g wurde 1 Liter Leitungswasser mit einer Härte von 16,2 °dH und 0,1 mg Kupfer / l filtriert. Das Filtrat wies nur noch eine Härte von 4,6 °dH auf und der Kupfergehalt war auf 0,005 mg Cu / l gesunken.

Patentanspruch

1. Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff, die teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material zumindest teilweise mit Harnstoff carbamidiert und mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat phosphoryliert ist, bis zu einem in Form von Carbamidgruppen vorliegenden Stickstoffgehalt von 1 bis 4 % und einem Phosphorgehalt von 3 bis 8 %.
2. Verfahren zur Herstellung von Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff aus faserförmigem cellulosehaltigem Material für Filter nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

 - a) Aktivierung des cellulosehaltigen Materials, indem dieses auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 30 bis 100 % eingestellt wird und dieser während einer Zeitdauer von mindestens einer Stunde aufrechterhalten wird,
 - b) Zugabe von Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in einer Menge von 1 bis 8 Mol je kg wasserfreiem cellulosehaltigem Material,
 - c) Zugabe von Harnstoff in einem Molverhältnis zu Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat von 2,5:1 bis 4,5:1,
 - d) Vermischen der Komponenten Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat mit dem aktivierten cellulosehaltigen Material, solange bis die Komponenten gleichmäßig verteilt sind,
 - e) Verdampfen der in dem gemäß den Verfahrensschritten a) bis d) gebildeten Gemisch enthaltenen Feuchtigkeit durch Erhitzen des Gemisches auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C bei gleichzeitigem Anlegen eines Vakuums,
 - f) Durchführung einer Phosphorylierung und Carbamidierung durch Erhitzen des Gemisches auf eine Temperatur von 125 bis 145 °C bei gleichzeitigem Anlegen in s Vakuums unter Einhaltung ein r Reaktionsz it von in bis vier Stunden und

g) Abkühlung des Reaktionsproduktes auf Normaltemperatur und Auswaschen der Verunreinigungen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aktivierung des
5 cellulosehaltigen Materials diesem eine vorbestimmte Menge an Wasser zugesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem
10 aktivierten cellulosehaltigen Material zuerst die Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat zugesetzt und gleichmäßig verteilt wird und anschließend der Harnstoff.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
Mischzeiten zum Einmischen der Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und
des Harnstoffes jeweils mindestens 15 min betragen.
15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die
Reaktionskomponenten Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und Harnstoff
bei Raumtemperatur mit dem cellulosehaltigen Material vermischt werden.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und/oder Harnstoff mit der zur
Aktivierung bestimmten Wassermenge vermischt werden und die so erhaltende
Lösung zur Aktivierung mit dem cellulosehaltigen Material vermischt wird.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen der
Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und/oder des Harnstoffes mit dem
Wasser unter Erwärmen auf Temperaturen bis zu 60 °C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das
30 cellulosehaltige Material vor der Aktivierung auf die Temperatur der Lösung von
Harnstoff und/oder Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Wasser erwärmt
wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das
35 cellulosehaltige Material aus einem Gemisch verschiedener Materialien gebildet
wird.

- 11. Verfahren zur Herstellung von Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff aus faserförmigem cellulosehaltigem Material für Filter nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:**
- 5 a) Herstellung von cellulosehaltigem Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff als bahn- oder blattförmiges Ausgangsmaterial in an sich bekannter Weise,
 - 10 b) Behandeln des nach Verfahrensschritt a) erhaltenen Ausgangsmaterials mit einer Lösung von Harnstoff und Phosphorsäure und/oder Ammoniumphosphat in Wasser in einem Molverhältnis Harnstoff zu Phosphor von 2,5 : 1 bis 4,5 : 1, wobei die Wassermenge so eingestellt wird, daß im cellulosehaltigen Ausgangsmaterial 1 bis 8 Mol Phosphor je kg Cellulose verbleiben,
 - 15 c) einer nachfolgenden Vakuumbehandlung und Erwärmung des Ausgangsmaterials auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C, um das Wasser vollständig auszutreiben,
 - 20 d) Durchführung einer Phosphorylierung und Carbamidierung des gemäß den Verfahrensschritten b) und c) behandelten Ausgangsmaterials bei einer Temperatur von 125 bis 155 °C unter Vakuum und während einer Reaktionszeit von mindestens 15 Minuten und
 - 25 e) anschließendem Abkühlen und phosphatfrei Waschen und abschließendem Trocknen des behandelten Ausgangsmaterials.
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das angelegte Vakuum auf einen Wert von 50 bis 200 Torr eingestellt wird.**
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das phosphorylierte und carbamidierte cellulosehaltige Fasermaterial vor dem Waschen und Trocknen durch Behandlung mit einer Kochsalzlösung von der Ammonium-Form in die Natrium-Form umgewandelt wird.**
- 30

Zusammenfassung

Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff

5

Die Erfindung betrifft Filter aus Filterpapier oder aus papierartigem Vliesstoff, die teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material bestehen.

- 10 **Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik, sollen Filter geschaffen werden, die sich durch eine hohe Filterkapazität auszeichnen und zusätzlich noch in der Lage sind, unerwünschte Fremd- oder Begleitstoffe im Filtermedium aufzunehmen und zu binden.**

- 15 **Als Lösung wird ein Filter vorgeschlagen, bei dem das cellulosehaltige Material zumindest teilweise mit Harnstoff carbamidiert und mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat phosphoryliert ist, bis zu einem in Form von Carbamidgruppen vorliegenden Stickstoffgehalt von 1 bis 4 % und einem Phosphorgehalt von 3 bis 8 %. Ferner wird ein geeignetes Herstellungsverfahren vorgeschlagen.**

20